



⑮ **BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND**



**DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT**

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑩ **DE 198 07 502 A 1**

⑳ Aktenzeichen: 198 07 502.2
㉑ Anmeldetag: 21. 2. 98
㉒ Offenlegungstag: 16. 9. 99

㉓ Int. Cl.⁶:
C 08 J 3/24
C 08 F 220/06
A 61 L 15/60
D 06 M 15/19
B 65 D 65/42
B 65 D 81/20
// C07D 263/20

DE 198 07 502 A 1

㉔ **Anmelder:**
BASF AG, 67063 Ludwigshafen, DE

㉕ **Erfinder:**
Funk, Rüdiger, Dr., 65527 Niedernhausen, DE;
Frenz, Volker, Dr., 55246 Mainz-Kostheim, DE;
Riegel, Ulrich, 60386 Frankfurt, DE; Weismantel,
Matthias, 63637 Jossgrund, DE; Engelhardt, Fritz,
Dr., Chesapeake, Va., US; Daniel, Thomas, Dr.,
Chesapeake, Va., US

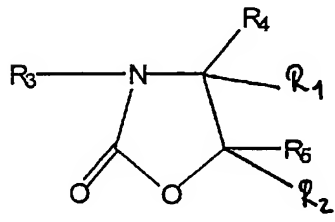
㉖ **Entgegenhaltungen:**
US 46 39 472

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

㉗ **Verfahren zur Nachvernetzung von Hydrogelen mit 2-Oxazolidinonen**

㉘ Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Gel- oder Oberflächennachvernetzung wasserabsorbierender Polymere, indem das Polymere mit einer Oberflächenachvernetzungslösung behandelt und während oder nach dem Behandeln durch Temperaturerhöhung nachvernetzt und getrocknet wird, dadurch gekennzeichnet, daß der Vernetzer eine Verbindung der Formel 1



worin R₁ und R₂ unabhängig voneinander H, Hydroxy, Phenyl oder C₁-C₆ Alkyl, R₃ Wasserstoff, C₁-C₁₂ Alkyl, C₁-C₁₂ Alkenyl oder C₆-C₁₂ Aryl und R₄ und R₅ unabhängig voneinander C₁-C₁₂ Alkyl, C₁-C₁₂ Alkenyl, C₆-C₁₂ Aryl, Hydroxy, C₁-C₁₂ Alkoxy oder Wasserstoff bedeuten, gelöst in einem inerten Lösemittel enthält.

DE 198 07 502 A 1

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Gel- bzw. Oberflächennachvernetzung von wasserabsorbierenden Hydrogelen durch Copolymerisation mit 2-Oxazolidinonen.

5 Hydrophile, hochquellfähige Hydrogele sind insbesondere Polymere aus (co)polymerisierten hydrophilen Monomeren, Pfpf(co)polymere von einem oder mehreren hydrophilen Monomeren auf einer geeigneten Pfpfgrundlage, vernetzte Cellulose- oder Stärkeether, vernetzte Carboxymethylcellulose, teilweise vernetztes Polyalkylenoxid oder in wäßrigen Flüssigkeiten quellbare Naturprodukte, wie beispielsweise Guarderivate. Solche Hydrogele werden als wäßrige Lösungen absorbierende Produkte zur Herstellung von Windeln, Tampons, Damenbinden und anderen Hygieneartikeln, 10 aber auch als wasserzurückhaltende Mittel im landwirtschaftlichen Gartenbau verwendet.

Zur Verbesserung der Anwendungseigenschaften, wie z. B. Rewet in der Windel und AUL, werden hydrophile, hochquellfähige Hydrogele im allgemeinen oberflächen- oder gelnachvernetzt. Diese Nachvernetzung ist dem Fachmann an sich bekannt und erfolgt bevorzugt in wäßriger Gelphase oder als Oberflächennachvernetzung der gemahlenen und abgesiebten Polymerpartikel.

15 Dazu geeignete Vernetzer sind Verbindungen, die mindestens zwei Gruppen enthalten, die mit den Carboxylgruppen des hydrophilen Polymeren kovalente Bindungen bilden können. Geeignete Verbindungen sind beispielsweise Di- oder Polyglycidylverbindungen, wie Phosphonsäurediglycidylester, Alkoxysilylverbindungen, Polyaziridine, Polyamine oder Polyamidoamine, wobei die genannten Verbindungen auch in Mischungen untereinander verwendet werden können (siehe beispielsweise EP-A-0 083 022, EP-A-0 543 303 und EP-A-0 530 438). Als Vernetzer geeignete Polyamidoamine 20 sind insbesondere in EP-A-0 349 935 beschrieben.

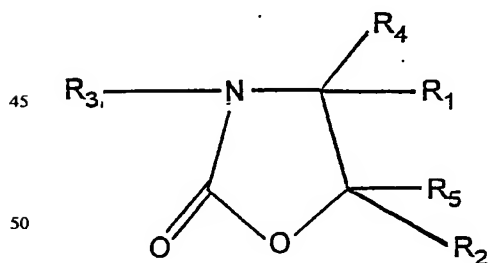
Ein wesentlicher Nachteil dieser Vernetzer ist deren hohe Reaktivität, da diese besondere Schutzvorkehrungen im Produktionsbetrieb erforderlich macht, um unerwünschte Nebeneffekte zu vermeiden. Ebenso besitzen die vorgenannten Vernetzer hautreizende Eigenschaften, was bei der Verwendung in Hygieneartikeln problematisch erscheint.

25 Als Vernetzer sind auch polyfunktionelle Alkohole bekannt. Beispielsweise lehren EP-A-0 372 981, US-4 666 983 sowie US-5 385 983 die Verwendung von hydrophilen Polyalkoholen bzw. die Verwendung von Polyhydroxytensiden. Die Reaktion wird hiernach bei hohen Temperaturen von 120–250°C durchgeführt. Das Verfahren hat den Nachteil, daß die zur Vernetzung führende Veresterungsreaktion selbst bei diesen Temperaturen nur langsam abläuft.

Es bestand daher die Aufgabe, unter Verwendung relativ reaktionsträger, aber dennoch mit Carboxylgruppen reaktionsfähiger Verbindungen eine ebenso gute oder bessere Gel- bzw. Oberflächennachvernetzung zu erreichen. Diese Aufgabe ist so zu lösen, daß die Reaktionszeit möglichst kurz und die Reaktionstemperatur möglichst niedrig sind. Im Idealfall sollten dieselben Reaktionsbedingungen herrschen wie bei der Verwendung von hochreaktiven Epoxiden.

Überraschenderweise wurde nun gefunden, daß 2-Oxazolidinone als Vernetzer hervorragend zur Lösung dieser Aufgabe geeignet sind. Insbesondere kann die mittlere Reaktivität dieser Vernetzer durch Zugabe von anorganischen oder organischen sauren Katalysatoren gesteigert werden. Als Katalysatoren geeignet sind die bekannten anorganischen Mineralsäuren, deren saure Salze mit Alkalimetallen oder Ammonium, sowie deren entsprechender Anhydride. Geeignete 35 organische Katalysatoren sind die bekannten Carbonsäuren, Sulfonsäuren sowie Aminosäuren.

Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Gel- oder Oberflächennachvernetzung wasserabsorbierender Polymere, indem das Polymere mit einer Oberflächennachvernetzungslösung behandelt und während oder nach dem Behandeln durch Temperaturerhöhung nachvernetzt und getrocknet wird, dadurch gekennzeichnet, daß der Vernetzer eine Verbindung der Formel 1 40



1

55 worin R₁ und R₂ unabhängig voneinander H, Hydroxy, Phenyl oder C₁–C₆ Alkyl, R₃ Wasserstoff, C₁–C₁₂ Alkyl, C₁–C₁₂ Alkenyl oder C₆–C₁₂ Aryl und R₄ und R₅ unabhängig voneinander C₁–C₁₂ Alkyl, C₁–C₁₂ Alkenyl, C₆–C₁₂ Aryl, Hydroxy, C₁–C₁₂ Alkoxy oder Wasserstoff bedeuten, gelöst in einem inerten Lösemittel enthält.

Bevorzugt zur Nachvernetzung und Trocknung ist dabei der Temperaturbereich zwischen 50 und 250°C, insbesondere 50–200°C, ganz besonders bevorzugt ist der Bereich zwischen 100–180°C. Die Aufbringung der Oberflächennachvernetzungslösung erfolgt bevorzugt durch Aufsprühen auf das Polymere in geeigneten Sprühmischern. Im Anschluß an das 60 Aufsprühen wird das Polymerpulver thermisch getrocknet, wobei die Vernetzungsreaktion sowohl vor als auch während der Trocknung stattfinden kann. Bevorzugt ist das Aufsprühen einer Lösung des Vernetzers in Reaktionsmischern oder Misch- und Trocknungsanlagen wie beispielsweise Lödige-Mischer, BEPEX-Mischer, NAUTA-Mischer, SHUGGI-Mischer oder PROCESSALL. Überdies können auch Wirbelschichttrockner eingesetzt werden.

Die Trocknung kann im Mischer selbst erfolgen, durch Beheizung des Mantels oder Einblasen von Warmluft. Ebenso 65 geeignet ist ein nachgeschalteter Trockner wie z. B. ein Hordentrockner, ein Drehrohrofen, oder eine beheizbare Schnecke. Es kann aber auch z. B. eine azeotrope Destillation als Trocknungsverfahren benutzt werden. Die bevorzugte Verweilzeit bei dieser Temperatur im Reaktionsmischer oder Trockner beträgt unter 30 min, besonders bevorzugt unter 10 min.

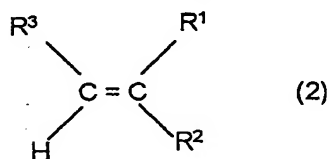
In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung wird zur Beschleunigung der Reaktion ein saurer Katalysator der Oberflächennachvernetzungslösung zugesetzt. Als Katalysator im erfindungsgemäßen Verfahren sind alle anorganischen Säuren, deren korrespondierende Anhydride, bzw. organischen Säuren verwendbar. Beispiele sind Borsäure, Schwefelsäure, Iodwasserstoffsäure, Phosphorsäure, Weinsäure, Essigsäure und Toluolsulfonsäure. Insbesondere sind auch deren polymere Formen, Anhydride, sowie die sauren Salze der mehrwertigen Säuren geeignet. Beispiele hierfür sind Boroxid, Schwefeltrioxid, Diphosphorpentoxid, und Ammoniumdihydrogenphosphat.

Der Vernetzer wird in inerten Lösemitteln gelöst. Der Vernetzer wird dabei in einer Menge von 0,01–1,0 Gew.-% bezogen auf das eingesetzte Polymer verwendet. Als inertes Lösemittel bevorzugt ist Wasser sowie Gemische von Wasser mit einfachen oder mehrfachfunktionellen Alkoholen. Es können jedoch alle mit Wasser unbegrenzt mischbaren organischen Lösemittel eingesetzt werden, die nicht selbst unter den Verfahrensbedingungen reaktiv sind. Sofern ein Alkohol/Wasser-Gemisch eingesetzt wird, beträgt der Alkoholgehalt dieser Lösung 10–90 Gew.-%, bevorzugt 30–70 Gew.-%, insbesondere 40–60 Gew.-%. Es können alle mit Wasser unbeschränkt mischbaren Alkohole eingesetzt werden sowie Gemische mehrerer Alkohole (z. B. Methanol + Glycerin + Wasser). Besonders bevorzugt ist jedoch der Einsatz folgender Alkohole in wäßriger Lösung: Methanol, Ethanol, Isopropanol, Ethylenglykol und besonders bevorzugt 1,2-Propan-diol sowie 1,3-Propan-diol.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung wird die Oberflächennachvernetzungslösung in einem Verhältnis von 1–20 Gew.-% bezogen auf die Masse des Polymeren eingesetzt. Besonders bevorzugt ist eine Lösungsmenge von 2,5–15 Gew.-% bezogen auf das Polymer.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung sind vernetzte Polymere, hergestellt mit dem erfindungsgemäßen Verfahren.

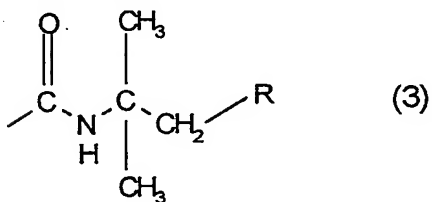
Die im erfindungsgemäßen Verfahren einzusetzenden hydrophilen, hochquellfähigen Hydrogele sind insbesondere Polymere aus (co)polymerisierten hydrophilen Monomeren, Pffropf(co)polymere von einem oder mehreren hydrophilen Monomeren auf eine geeignete Pffropfgrundlage, vernetzte Cellulose- oder Stärkeether oder in wäßrigen Flüssigkeiten quellbare Naturprodukte, wie beispielsweise Guarderivate. Diese Hydrogele sind dem Fachmann bekannt und beispielsweise beschrieben in US-4 286 082, DE-C-27 06 135, US-4 340 706 DE-C-37 13 601, DE-C-28 40 010, DE-A-43 44 548, DE-A-40 20 780, DE-A-40 15 085, DE-A-39 17 846, DE-A-38 07 289, DE-A-35 33 337, DE-A-35 03 458, DE-A-42 44 548, DE-A-42 19 607, DE-A-40 21 847, DE-A-38 31 261, DE-A-35 11 086, DE-A-31 18 172, DE-A-30 28 043, DE-A-44 18 881, EP-A-0 801 483, EP-A-0 455 985, EP-A-0 467 073, EP-A-0 312 952, EP-A-0 205 874, EP-A-0 499 774, DE-A 26 12 846, DE-A-40 20 780 EP-A-0 20 5674, US-5 145 906, EP-A-0 530 438, EP-A-0 670 073, US-4 057 521, US-4 062 817, US-4 525 527, US-4 295 987, US-5 011 892, US-4 076 663 oder US-4 931 497. Der Inhalt der vorstehend genannten Patentdokumente ist ausdrücklich Bestandteil der vorliegenden Offenbarung. Zur Herstellung dieser hydrophilen, hochquellfähigen Hydrogele geeignete hydrophile Monomere sind beispielsweise polymerisationsfähige Säuren, wie Acrylsäure, Methacrylsäure, Vinylsulfonsäure, Vinylphosphonsäure, Maleinsäure einschließlich deren Anhydrid, Fumarsäure, Itaconsäure, 2-Acrylamido-2-methylpropan-sulfonsäure, 2-Acrylamido-2-methylpropanphosphon-säure sowie deren Amide, Hydroxyalkylester und aminogruppen- oder ammoniumgruppenhaltige Ester und Amide. Desweiteren wasserlösliche N-Vinylamide oder auch Diallyldimethyl-ammoniumchlorid. Bevorzugte hydrophile Monomere sind Verbindungen der Formel 2



worin

R¹ Wasserstoff, Methyl oder Ethyl,

R² die Gruppe -COOR⁴, eine Sulfonylgruppe oder Phosphonylgruppe, eine mit einem (C₁-C₄)-Alkanol veresterte Phosphonylgruppe oder eine Gruppe der Formel 3



R³ Wasserstoff, Methyl, Ethyl oder eine Carboxylgruppe,

R⁴ Wasserstoff, Amino oder Hydroxy-(C₁-C₄)-Alkyl und

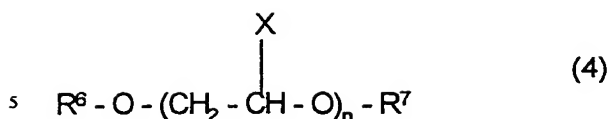
R⁵ eine Sulfonylgruppe, eine Phosphonylgruppe oder eine Carboxylgruppe bedeuten.

Beispiele für (C₁-C₄)-Alkanole sind Methanol, Ethanol, n-Propanol oder n-Butanol.

Besonders bevorzugte hydrophile Monomere sind Acrylsäure und Methacrylsäure.

Geeignete Pffropfgrundlagen für hydrophile Hydrogele, die durch Pffropfcopolymerisation ölefinisch ungesättigter Säuren erhältlich sind, können natürlichen oder synthetischen Ursprungs sein. Beispiele sind Stärke, Cellulose oder Cellulosederivate sowie andere Polysaccharide und Oligosaccharide, Polyalkylenoxide, insbesondere Polyethylenoxide und Polypropylenoxide, sowie hydrophile Polyester.

Geeignete Polyalkylenoxide haben beispielsweise die Formel 4



worin

R⁶ und R⁷ unabhängig voneinander Wasserstoff, Alkyl, Alkenyl oder Acryl,

10 X Wasserstoff oder Methyl und

n eine ganze Zahl von 1 bis 10 000 bedeuten.

R⁶ und R⁷ bedeuten bevorzugt Wasserstoff, (C₁-C₄)-Alkyl, (C₂-C₆)-Alkenyl oder Phenyl.

Bevorzugte Hydrogele sind insbesondere Polyacrylate, Polymethacrylate sowie die in US-4 931 497, US-5 011 892 und US-5 041 496 beschriebene Pfropfpolymerie.

15 Die hydrophilen, hochquellfähigen Hydrogele sind bevorzugt vernetzt, d. h. sie enthalten Verbindungen mit mindestens zwei Doppelbindungen, die in das Polymernetzwerk einpolymerisiert sind. Geeignete Vernetzer sind insbesondere Methylenbisacryl- bzw. -methacrylamid, Ester ungesättigter Mono- oder Polycarbonsäuren von Polyolen, wie Diacrylat oder Triacrylat, z. B. Butandiol- oder Ethylenglykoldiacrylat bzw. -methacrylat sowie Trimethylolpropantriacyrat und Allylverbindungen wie Allyl(meth)acrylat, Triallylcyanurat, Maleinsäurediallylester, Polyallylester, Tetraallyloxyethan, 20 Triallylamin, Tetraallylethylendiamin, Allylester der Phosphorsäure sowie Vinylphosphonsäurederivate, wie sie beispielsweise in EP-A-0 343 427 beschrieben sind. Besonders bevorzugt werden im erfindungsgemäßen Verfahren jedoch Hydrogele, die unter Verwendung von Polyallylethern als Vernetzer und durch saure Homopolymerisation von Acrylsäure hergestellt werden. Geeignete Vernetzer sind Pentaerythritoltri- und -tetraallylether, Polyethylenglykoldiallylether, Monoethylenglykol-diallylether, Glyceroldi- und Triallylether, Polyallylether auf Basis Sorbitol, sowie ethoxylierte Varianten davon.

25 Das wasserabsorbierende Polymer ist bevorzugt eine polymere Acrylsäure oder ein Polyacrylat. Die Herstellung dieses wasserabsorbierenden Polymeren kann nach einem aus der Literatur bekannten Verfahren erfolgen. Bevorzugt sind Polymere, die vernetzende Comonomere enthalten (0,001–10 mol-%), ganz besonders bevorzugt sind jedoch Polymere, die über radikalische Polymerisation erhalten wurden und bei denen ein multifunktionaler ethylenisch ungesättigter Radikalvernetzer verwendet wurde, der zusätzlich noch mindestens eine freie Hydroxylgruppe trägt (wie. z. B. Pentaerythritoltriallylether oder Trimethylolpropaniallylether).

Die hydrophilen, hochquellfähigen Hydrogele können durch an sich bekannte Polymerisationsverfahren hergestellt werden. Bevorzugt ist die Polymerisation in wässriger Lösung nach dem Verfahren der sogenannten Gelpolymerisation. Dabei werden 15 bis 50 Gew.-%ige wässrige Lösungen eines oder mehrerer hydrophiler Monomere und gegebenenfalls 35 einer geeigneten Pfropfgrundlage in Gegenwart eines Radikalinitiators bevorzugt ohne mechanische Durchmischung unter Ausnutzung des Trommsdorff-Norrish-Effektes (Makromol. Chem. 1, 169 (1947)), polymerisiert. Die Polymerisationsreaktion kann im Temperaturbereich zwischen 0°C und 150°C, vorzugsweise zwischen 10°C und 100°C, sowohl bei Normaldruck als auch unter erhöhtem oder erniedrigtem Druck durchgeführt werden. Wie üblich kann die Polymerisation auch in einer Schutzgasatmosphäre, vorzugsweise unter Stickstoff, ausgeführt werden. Zur Auslösung der Polymerisation können energiereiche elektromagnetische Strahlen oder die üblichen chemischen Polymerisationsinitiatoren herangezogen werden, z. B. organische Peroxide, wie Benzoylperoxid, tert.-Butylhydroperoxid, Methyläthylketonperoxid, Cumolhydroperoxid, Azoverbindungen wie Azodiisobutyronitril sowie anorganische Peroxideverbindungen wie (NH₄)₂S₂O₈, K₂S₂O₈ oder H₂O₂. Sie können gegebenenfalls in Kombination mit Reduktionsmitteln wie Natriumhydrogensulfid, und Eisen(II)-sulfat oder Redoxsystemen, welche als reduzierende Komponente eine aliphatische und aromatische Sulfinsäure, wie Benzolsulfinsäure und Toluolsulfinsäure oder Derivate dieser Säuren enthalten, wie z. B. Mannichaddukte aus Sulfinsäuren, Aldehyden und Aminoverbindungen, wie sie in der DE-C-1 301 566 beschrieben sind, verwendet werden. Durch mehrstündiges Nachheizen der Polymerisatgele im Temperaturbereich 50 bis 130°C, vorzugsweise 70 bis 100°C, können die Qualitätseigenschaften der Polymerisate noch verbessert werden.

Die erhaltenen Gele werden zu 0–100 mol-%, bevorzugt zu 25–100 mol-%, und besonders bevorzugt zu 50–85 mol-% 50 bezogen auf eingesetztes Monomer neutralisiert, wobei die üblichen Neutralisationsmittel verwendet werden können, bevorzugt Alkalimetallhydroxide oder -oxide, besonders bevorzugt jedoch Natriumhydroxid, Natriumcarbonat und Natriumhydrogencarbonat.

Üblicherweise wird die Neutralisation durch Einmischung des Neutralisationsmittels als wässrige Lösung oder bevorzugt auch als Feststoff erreicht. Das Gel wird hierzu mechanisch zerkleinert, z. B. mittels eines Fleischwolfes und das 55 Neutralisationsmittel wird aufgesprüht, übergestreut oder aufgegossen, und dann sorgfältig untergemischt. Dazu kann die erhaltene Gelmasse noch mehrmals zur Homogenisierung gewolft werden. Die neutralisierte Gelmasse wird dann mit einem Band- oder Walzentrockner getrocknet bis der Restfeuchtegehalt vorzugsweise unter 10 Gew.-%, insbesondere unter 5 Gew.-% liegt. Das getrocknete Hydrogel wird hiernach gemahlen und gesiebt, wobei zur Mahlung üblicherweise Walzenstühle, Stößmühlen oder Schwingmühlen eingesetzt werden können. Die bevorzugte Partikelgröße des gesiebten 60 Hydrogels liegt vorzugsweise im Bereich 45–1000 µm, besonders bevorzugt bei 45–850 µm, und ganz besonders bevorzugt bei 200–850 µm.

Zur Bestimmung der Güte der Oberflächennachvernetzung wird das getrocknete Hydrogel dann mit den Testmethoden geprüft, die nachfolgend beschrieben sind:

DE 198 07 502 A 1

Methoden

1) Zentrifugenretentionskapazität (CRC)

Bei dieser Methode wird die freie Quellbarkeit des Hydrogels im Teebeutel bestimmt. Es werden ca. 0,200 g trockenes Hydrogel in einen Teebeutel eingeschweißt (Format: 60 mm×60 mm, Dexter 1234T-Papier) und für 30 min in eine 0,9 Gew.-%ige Kochsalzlösung eingeweicht. Anschließend wird der Teebeutel 3 min in einer handelsüblichen Wäschezentrifuge (Bauknecht WS 130, 1400 U/min, Korbdurchmesser 230 mm) geschleudert. Die Bestimmung der aufgenommenen Flüssigkeitsmenge geschieht durch Auswägen des zentrifugierten Teebeutels. Zur Berücksichtigung der Aufnahmekapazität des Teebeutels selbst wird ein Blindwert bestimmt (Teebeutel ohne Hydrogel), welcher von der Auswaage (Teebeutel mit gequollenem Hydrogel) abgezogen wird.

$$\text{Retention CRC [g/g]} = (\text{Auswaage Teebeutel} - \text{Blindwert} - \text{Einwaage Hydrogel}) + \text{Einwaage Hydrogel}$$

2) Absorption unter Druck (0,3/0,5/0,7 psi)

Bei der Absorption unter Druck werden 0.900 g trockenen Hydrogels gleichmäßig auf dem Siebboden einer Meßzelle verteilt. Die Meßzelle besteht aus einem Plexiglaszylinder (Höhe = 50 mm, Durchmesser = 60 mm), auf den als Boden ein Sieb aus Stahlgewebe (Maschenweite 36 micron bzw. 400 mesh) aufgeklebt ist. Über das gleichmäßig verteilte Hydrogel wird eine Abdeckplatte gelegt und mit einem entsprechenden Gewicht belastet. Die Zelle wird dann auf ein Filterpapier (S&S 589 Schwarzband, Durchmesser = 90 mm) gestellt, welches auf einer porösen Glasfilterplatte liegt, diese Filterplatte liegt in einer Petrischale (Höhe = 30 mm, Durchmesser = 200 mm), welche soviel 0,9 Gew.-%ige Kochsalzlösung enthält, daß der Flüssigkeitsspiegel zu Beginn des Experiments identisch mit der Oberkante der Glasfritte ist. Man läßt das Hydrogel dann für 60 min die Salzlösung absorbieren. Dann nimmt man die komplette Zelle mit dem gequollenen Gel von der Filterplatte, und wägt die Apparatur nach Entfernen des Gewichts zurück.

Die Absorption unter Druck (AUL = Absorbency under load) wird wie folgt berechnet:

$$\text{AUL [g/g]} = (\text{Wb} - \text{Wa}) / \text{Ws}$$

wobei

Wb die Masse der Apparatur + Gel nach dem Quellen,

Wa die Masse der Apparatur + Einwaage vor dem Quellen,

Ws die Einwaage an trockenem Hydrogel ist.

Die Apparatur besteht aus Meßzylinder + Abdeckplatte.

Beispiel 1

In einem 40 l-Plastikeimer werden 6,9 kg reine Acrylsäure mit 23 kg Wasser verdünnt. Zu dieser Lösung fügt man 45 g Pentaerythritoltrialylether unter Rühren hinzu, und inertisiert den verschlossenen Eimer durch Durchleiten von Stickstoff. Die Polymerisation wird dann durch Zugabe von ca. 400 mg Wasserstoffperoxid und 200 mg Ascorbinsäure gestartet. Nach Beendigung der Reaktion wird das Gel mechanisch zerkleinert, und mit soviel Natronlauge versetzt bis ein Neutralisationsgrad von 75 mol-% bezogen auf die eingesetzte Acrylsäure erreicht wird. Das neutralisierte Gel wird dann auf einem Walzentrockner getrocknet, mit einer Stüftmühle gemahlen, und schließlich abgesiebt. Dies ist das in den nachfolgenden Beispielen verwendete Grundpolymer.

Das Grundpolymer wird in einem Waring-Labormischer mit Vernetzer-Lösung folgender Zusammensetzung besprüht: 5% Methanol, 5% Wasser, 0,20% 2-Oxazolidinon, bezogen auf eingesetztes Polymer. Anschließend wird ein Teil des feuchten Produkts bei 170°C für 60 min, und der Rest bei 170°C für 90 min im Umlufttrockenschrank getempert. Das getrocknete Produkt wird bei 850 micron abgesiebt, um Klumpen zu entfernen.

Beispiel 2

Grundpolymer gemäß Beispiel 1 wird in einem Waring-Labormischer mit Vernetzer-Lösung besprüht. Die Lösung ist dabei so zusammengesetzt, daß folgende Dosierung bezogen auf eingesetztes Grundpolymer erreicht wird: 0,20 Gew.-% 2-Oxazolidinon, 5 Gew.-% Propylenglykol, 5 Gew.-% Wasser. Das feuchte Polymer wird dann bei 175°C für 30 bzw. 60 min getrocknet.

Beispiel 3

Grundpolymer gemäß Beispiel 1 wird in einem Waring-Labormischer mit Vernetzer-Lösung besprüht. Die Lösung ist dabei so zusammengesetzt, daß folgende Dosierung bezogen auf eingesetztes Grundpolymer erreicht wird: 0,20 Gew.-% 2-Oxazolidinon, 5 Gew.-% Propylenglykol, 5 Gew.-% Wasser, und 0,2 Gew.-% Borsäure. Das feuchte Polymer wird dann bei 175°C für 30 min getrocknet.

Beispiel 4

Grundpolymer gemäß Beispiel 1 wird in einem Waring-Labormischer mit Vernetzer-Lösung besprüht. Die Lösung ist dabei so zusammengesetzt, daß folgende Dosierung bezogen auf eingesetztes Grundpolymer erreicht wird: 0,20 Gew.-% 2-Oxazolidinon, 5 Gew.-% Propylenglykol, 5 Gew.-% Wasser und 0,2 Gew.-% Ammoniumdihydrogenphosphat. Das

DE 198 07 502 A 1

feuchte Polymer wird dann bei 175°C für 30 min getrocknet.

Die gemäß obigen Beispielen hergestellten Polymere wurden getestet und die Ergebnisse sind in nachfolgender Tabelle zusammengefaßt:

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

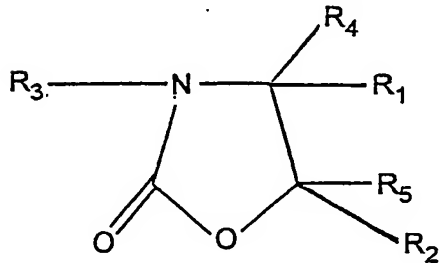
65

Tabelle

| | Trocknungstemperatur | Trocknungszeit | Katalysator / Lösemittel | CRC [g/g] | AUL 0,3 psi [g/g] | AUL 0,7 psi [g/g] |
|--------------|----------------------|----------------|--|--------------|----------------------|----------------------|
| Beispiel 1 | -- | -- | -- | 42 | 10 | 9 |
| Grundpolymer | | | | | | |
| Beispiel 1 | 170°C | 60 min | kein Kat. MeOH & H ₂ O | 35 | 36 | 21 |
| Beispiel 1 | 170°C | 90 min | kein Kat. MeOH & H ₂ O | 32 | 34 | 27 |
| Beispiel 2 | 175°C | 40 min | kein Kat. PG & H ₂ O | 35 | 35 | 27 |
| Beispiel 2 | 175°C | 60 min | kein Kat. PG & H ₂ O | 34 | 33 | 25 |
| Beispiel 3 | 175°C | 30 min | 0,2 % H ₃ BO ₃ · PG & H ₂ O | 32 | 31 | 25 |
| Beispiel 4 | 175°C | 30 min | 0,2 % NH ₄ H ₂ PO ₄ PG & H ₂ O | 031 | 30 | 24 |

Trocknungstemperatur und -zeit beziehen sich hierbei auf die Temperatur des mit Oberflächennachvernetzungslösung besprühten Grundpolymers.

1. Verfahren zur Gel- oder Oberflächennachvernetzung wasserabsorbierender Polymere, indem das Polymere mit einer Oberflächennachvernetzungslösung behandelt und während oder nach dem Behandeln durch Temperaturerhöhung nachvernetzt und getrocknet wird, **dadurch gekennzeichnet**, daß der Vernetzer eine Verbindung der Formel 1



1

worin R₁ und R₂ unabhängig voneinander H, Hydroxy, Phenyl oder C₁-C₆ Alkyl, R₃ Wasserstoff, C₁-C₁₂ Alkyl, C₁-C₁₂ Alkenyl oder C₆-C₁₂ Aryl und R₄ und R₅ unabhängig voneinander C₁-C₁₂ Alkyl, C₁-C₁₂ Alkenyl, C₆-C₁₂ Aryl, Hydroxy, C₁-C₁₂Alkoxy oder Wasserstoff bedeuten, gelöst in einem inerten Lösemittel enthält.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das wasserabsorbierende Polymer eine polymere Acrylsäure oder ein Polyacrylat ist, insbesondere eine polymere Acrylsäure oder ein Polyacrylat, die über radikalische Polymerisation erhalten wurden und bei denen ein multifunktionaler ethylenisch ungesättigter Radikalvernetzer verwendet wurde, der zusätzlich noch mindestens eine freie Hydroxylgruppe trägt.

3. Verfahren nach Anspruch 1 und/oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß zur Vernetzung ein Katalysator verwendet wird, der eine anorganische Säure, deren korrespondierendes Anhydrid, oder eine organische Säure oder deren korrespondierendes Anhydrid umfaßt.

4. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei den Säuren um Borsäure, Schwefelsäure, Iodwasserstoffsäure, Phosphorsäure, Weinsäure, Essigsäure, Toluolsulfonsäure, sowie deren polymere Formen, Anhydride oder sauren Salze handelt.

5. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß das inerte Lösemittel Wasser, ein Gemisch von Wasser mit in Wasser unbegrenzt löslichen organischen Lösemitteln oder ein Gemisch von Wasser mit einfachen oder mehrfachfunktionellen Alkoholen ist.

6. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß bei Verwendung eines Alkohol/wasser-Gemischs der Alkoholgehalt dieser Lösung 10-90 Gew.-%, bevorzugt 30-70 Gew.-% beträgt.

7. Verfahren nach Anspruch 5 und/oder 6, dadurch gekennzeichnet, daß der Alkohol Methanol, Ethanol, Isopropanol, Ethylenglykol, 1,2-Propandiol oder 1,3-Propandiol ist.

8. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Oberflächennachvernetzungslösung in einem Verhältnis von 1-20 Gew.-%, insbesondere 2,5-15 Gew.-% bezogen auf die Masse des Polymeren eingesetzt wird.

9. Flüssigkeitsabsorbierende Polymere, hergestellt nach dem Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 8.

10. Verwendung der nach dem Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 8 hergestellten Polymere in Hygieneartikeln, Verpackungsmaterialien und in Nonwovens.